Zur Kenntnis
der
Löslichkeit von Mischkristallen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

OEFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 24. Juni 1895

von

Max Herz
aus Jessnitz (Anhalt).

OPPONENTEN:

Hr. Cand. chem. E. Sedlaczek.
- Dr. phil. V. Gordon.
- Dr. phil. A. Westphal.

BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).
Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0238

Seinen lieben Eltern.

Einleitung.

Über die Gleichgewichtsverhältnisse, welche in Lösungen isomorpher Salze, in welchen zugleich ein Teil dieser Salze in festem Zustande sich befindet, statthaben, verdanken wir Roozeboom[1]) eine erschöpfende, auf die Gibbs'sche Phasenregel basierte, theoretische Auseinandersetzung. Die Grundzüge derselben sind in Kürze folgende.

Gestützt auf die Versuche Retger's[2]), der das specifische Gewicht isomorpher Salzmischungen von verschiedenstem Mischungsverhältnis continuierlich veränderlich fand mit ihrer Zusammensetzung und durch diesen Nachweis auch die innige Mischfähigkeit isomorpher Substanzen ausser Zweifel setzte, betrachtet Roozeboom den Mischkristall nicht als zwei neben einander gelagerte Kristallarten, sondern als das Produkt einer molekularen Durchdringung, eine „feste Lösung" im Sinne van't Hoff's[3]), also auch nicht, in der Gibbs'-

[1]) Roozeboom, Ztschr. phys. Ch. *8*, 504 (1890).

[2]) Retgers, Ztschr. phys. Ch. *3*, *4*, *5*, *6*, *8*.

[3]) van't Hoff, Ztschr. phys. Ch. *5*, 322 (1890).

schen Ausdrucksweise, als zwei „Phasen“, sondern als eine einzige Phase veränderlicher Zusammensetzung. Aus dieser Anschauung ergiebt sich dann in Übereinstimmung mit der Phasenregel, dass in Lösungen isomorpher Substanzen, die als Bodenkörper einheitliche Mischkristalle, also eine einzige feste Phase, enthalten, bei Konstanz von Temperatur und Druck ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht nicht bestehen kann, dass dasselbe vielmehr noch abhängig ist von der stetig wechselnden Zusammensetzung des Mischkristalls. Jede Änderung in der Zusammensetzung des Mischkristalls bedingt also eine andere Zusammensetzung der entsprechenden Lösung.

Andrerseits wird aber, wiederum entsprechend der Phasenregel, ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht eintreten, wenn eine zweite Art Mischkristalle sich beimengt, demnach eine dritte Phase hinzutritt; dann wird die Zusammensetzung der Lösung vollständig bestimmt sein, unabhängig von der Zusammensetzung der Bodenkörper, veränderlich lediglich mit einer Änderung von Temperatur und Druck. Der erste Fall muss eintreten bei unbegrenzter, der zweite bei begrenzter Mischbarkeit zweier isomorpher Salze; bei vollständiger Mischbarkeit werden sich unter allen Verhältnissen einheitliche, kristallisierte Abscheidungen bilden, bei unvollständiger werden an gewissen Konzentrationspunkten der Lösung Grenzkristalle verschiedener Zusammensetzung gleichzeitig sich ab-

scheiden und dadurch den erwähnten Eintritt eines vollständigen, heterogenen Gleichgewichts herbeiführen. Man ersieht hieraus ganz allgemein, wie das Studium der Löslichkeit von Mischkristallen, d. h. die Vergleichung der Zusammensetzung der Lösung und der in der letzteren suspendierten Kristalle uns Aufschluss geben kann über die wichtige Frage, ob zwei Körper vollständig isomorph sind, also in allen Verhältnissen isomorphe Mischungen zu bilden vermögen, oder ob in der Mischungsreihe derselben an gewissen Stellen sich Lücken vorfinden.

Roozeboom geht aber auch weiter ein auf die näheren Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der aus ihr abgeschiedenen Mischkristalle, indem er für diese Betrachtung den osmotischen Druck der Lösung heranzieht. Dieser osmotische Druck, welcher sich aus den Partialdrucken der einzelnen gelösten Salze zusammensetzt, wird im Falle der vollständigen Mischungsreihe eine continuierliche, im Falle der unvollständigen Mischbarkeit eine discontinuierliche Funktion des Gehaltes der Mischkristalle an einem Bestandteil sein, und, hiervon abhängig, ergeben sich für den graphisch darzustellenden Gang des Verhältnisses zwischen dem Gehalt der Mischkristalle und der Lösung an gleichem Bestandteile fünf verschiedene Möglichkeiten.

Im Falle der vollständigen Mischbarkeit, also des continuierlichen Verlaufs der Druckkurve,

werden, je nachdem diese letztere einfach ansteigt, oder aber in ihrem Gange ein Maximum oder Minimum aufweist, auch die Kurven, welche die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lösung von der Zusammensetzung der Mischkristalle ausdrücken, in dreifacher Form auftreten können, ohne einen Wendepunkt (Fall I) oder mit einem solchen (Fall II und III). Der Wendepunkt entspricht dem Maximum oder Minimum des osmotischen Druckes, an ihm wird die Zusammensetzung der Lösung gleich derjenigen der Kristalle; auf dem verschiedenen Lauf der Kurven unter- und oberhalb dieses Wendepunktes beruht die Unterscheidung zwischen Fall II und III.

Bei unvollständiger Mischbarkeit, also einem Gange der Druckkurve, welcher zwei durch eine der Abscissenaxe parallele Grade verbundene Kurvenäste aufweist, wird auch die Beziehungskurve zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Kristalle in zwei Formen auftreten. Sie wird gleichfalls zwei Kurvenäste zeigen, welche mit einander durch eine der Abscissenaxe Parallele verbunden sind, und der Verlauf derselben wird verschieden sein, je nachdem die Äste der Druckkurven ein Maximum haben oder stetig ansteigen (Fall IV und V).

Man sieht leicht, wie diese theoretischen Erwägungen die Möglichkeit der Deutung experimentell gewonnener Daten gewähren. Bestimmt man die Zusammensetzung einer Reihe von Lösungen

isomorpher Salzpaare einerseits, der von ihnen ausgeschiedenen Kristalle andrerseits und trägt in ein Coordinatennetz den Gehalt der Mischkristalle an einem Bestandteil als Abscisse, den Gehalt der Lösung an gleichem Bestandteil als Ordinate auf, so wird man aus dem Auftreten stetig verlaufender Kurven auf unbegrenzte Mischbarkeit schliessen können, aus zwei durch eine der Abscissenaxe parallele Linie verbundenen Kurvenästen auf das Vorhandensein einer Lücke in der Mischungsreihe. Die parallele Linie stellt natürlich ein Intervall dar, in dem in der Lösung keine Veränderung eintritt, d. h. wo nach den obigen Ausführungen der Bodenkörper ein Gemisch ist aus zwei Arten von Mischkristallen; die Endpunkte der graden Linie entsprechen der Zusammensetzung der möglichen Grenzkristalle, sie bezeichnen die Grenze, von welcher wiederum Mischbarkeit des Salzpaares eintritt.

Die grosse Bedeutung dieser Folgerungen für die Beurteilung auch solcher Fälle, wo die Isomorphie zweier Stoffe überhaupt zweifelhaft erscheint, braucht kaum hervorgehoben zu werden; es genügt der Hinweis auf die verhältnismässig leichte Ausführbarkeit von Löslichkeitsbestimmungen gegenüber den Schwierigkeiten, die sich den sonst zur Entscheidung dieser Fragen benutzten Verfahren (Messung der in der Mischung eintretenden Änderungen physikalischer Eigenschaften, Studium der Überwachsungserscheinungen u. s. f.) häufig entgegenstellen.

Im übrigen liegen bis jetzt nur vereinzelte Prüfungen der Roozeboom'schen Theorie vor. Er selbst in erster Linie[1]) hat die Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Mischungen von Kalium- und Thalliumchlorat untersucht und sie dem theoretischen Fall IV, also einer begrenzten Mischbarkeit, entsprechend gefunden, Fock[2]) hat das System

$$2\,K\,Cl,\ Cu\,Cl_2 . 2\,H_2O + 2\,N\,H_4\,Cl,\ Cu\,Cl_2 . 2\,H_2O$$

geprüft und den Roozeboom'schen Fall V constatieren können, endlich haben Muthmann[3]) und Kuntze das Verhalten dreier Salzpaare:

$$K\,H_2\,P\,O_4 + K\,H_2\,As\,O_4,\quad K\,Cl\,O_4 + K\,Mn\,O_4,$$
$$K\,Mn\,O_4 + Rb\,Mn\,O_4$$

festgestellt und hierbei das Auftreten der Fälle I, II, IV beobachtet.

Eine Erweiterung des Materials schien wünschenswert; ich beabsichtigte, diese durch die in nachfolgendem mitzuteilenden Versuche zu erbringen; insbesondere habe ich dieselben auch auf einige Stoffe zweifelhafter Isomorphie ausgedehnt.

---

[1]) Roozeboom, Ztschr. phys. Ch. *8*, 531 (1891).

[2]) Fock, Ztschr. phys. Ch. *12*, 657 (1893).

[3]) Muthmann und Kuntze, Ztschr. für Krystallogr. *23*, 368 (1894).

Versuchsanordnung.

Die Art und Weise, Mischkristalle herzustellen, war eine verschiedene. Bei einer kleineren Anzahl von Beobachtungsreihen wurde in der Weise verfahren, dass gesättigte Lösungen der isomorphen Mischungen durch langsame Verdunstung zur Kristallisation gebracht wurden, bei den anderen Reihen wurden die Kristalle in der Art abgeschieden, dass man Gemische beider Salze in fester Form mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser zum Sieden erhitzte. Schüttelte man dann unter Kühlen heftig so lange, bis die Lösung eine etwas unter der Versuchstemperatur liegende Temperatur angenommen hatte, so schieden sich die Mischkristalle in Form eines ganz feinen Kristallpulvers ab. Die ursprünglichen Salzmischungen wählte man derart, dass die Menge der einen Substanz in kleinen Intervallen anstieg, indem z. B. von 15 einzelnen Lösungen die erste aus 1 g Substanz a und 14 g Substanz b, die zweite aus 2 g a und 13 g b und so fort, bis 14 g Substanz a und 1 g Substanz b hergestellt wurden. Hatten

sich nicht genug Kristalle abgeschieden, so setzte man noch etwas von der betreffenden Mischung zu, so dass im allgemeinen das Gewicht des ausgeschiedenen Kristallpulvers zwei bis drei Gramm betrug. Um ein vollständiges Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristallen herzustellen, wurde häufig umgeschüttelt und das Kristallmehl längere Zeit, nicht unter vier bis fünf Tage, bei konstanter Temperatur mit der Lösung in Berührung gelassen.

Zur Erzielung der Temperatur befanden sich die Kolben mit den Salzlösungen in einem Ostwald'schen Thermostaten, welcher des Tages über in der bekannten Weise genau auf 25° gehalten wurde. Die Temperaturdifferenzen waren äusserst geringe, sie schwankten zwischen 24,9 und 25,1°. Da aus äusseren Gründen die Wärmeregulierung des Nachts nicht durch Gas, sondern durch kleine Öllämpchen (Nachtlichtchen) vorgenommen werden musste, so mögen während dieser Zeit die Temperaturen immerhin um 1—2° geschwankt haben; man trug jedoch Sorge, dass die Trennung der Kristalle von der Lösung erst dann vorgenommen wurde, wenn längere Zeit die Temperatur ganz konstant gewesen war.

Um das Verdunsten des Wassers im Thermostaten zu verhindern, befand sich über dem Wasser eine dünne Schicht flüssiges Paraffin.

Die Trennung der Mischkristalle von der Lösung geschah so, dass dieselben mittels der Wasserstrahl-

luftpumpe schnell und scharf abgesaugt und sofort auf poröse Thonplatten aufgestrichen wurden. Saugflasche, Trichter etc. waren vorher auf 25° vorgewärmt. Die Dichte der erhaltenen Salzlösungen bestimmte man mittels eines Sprengelschen Pyknometers gleichfalls genau bei 25°.

Behufs Analyse der Lösung wurde eine gewogene Menge derselben in einer Platinschale verdampft und der bis zum konstanten Gewicht getrocknete Rückstand gewogen. Mit Heranziehung der ermittelten Dichte der Flüssigkeit ergab sich so leicht der Gehalt eines Liters der Lösung an den Summen der Salze a und b, deren Einzelmengen dann nach den bei den einzelnen Reihen angegebenen Methoden ermittelt wurden. Durch Umrechnung der gefundenen Gewichtsmengen auf Milligrammmoleküle erhielt man die entsprechenden „Concentrationen“ c_1 und c_2, aus denen sich die molekularprozentische Zusammensetzung der Lösung in Bezug auf den Bestandteil b nach der Formel:

$$\frac{100 \cdot c_2}{c_1 + c_2} = y$$

berechnete.

Es bedeutet dies also, dass unter 100 Molekülen des Salzgemisches sich y-Moleküle der betreffenden Komponente befinden. Als „Zusammensetzung der Kristalle“ = x führte man endlich ein den Gehalt derselben an dem gleichen Bestandteil b in Molekularprozenten.

Einige, dem ganzen Verfahren anhaftende,

wohl kaum vermeidliche Fehlerquellen mögen hier nicht unerwähnt bleiben. Es ist zuvörderst nicht ausgeschlossen, dass bei rascher Abscheidung der Mischkristalle dieselben mehr oder weniger inhomogen sind. Dieser Fehler wird sich allerdings ausgeglichen haben bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichts; über die hierzu erforderliche Zeit, die unter Umständen vielleicht sehr lang ist, wissen wir aber nichts. Ferner ist es unmöglich, da ein Auswaschen selbstverständlich unthunlich, die Kristalle vollständig von der Mutterlauge zu befreien; dieser Fehler wird umsomehr ins Gewicht fallen, je grösser die Differenzen zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Mischkristalle sind, und je konzentrierter die Lösung ist, aus der sich die letzteren abscheiden. Es erhellt hieraus, dass die Resultate auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben können; andrerseits werden aber auch diese Fehler kaum einen solchen Einfluss ausüben, dass das Bild der Sachlage erheblich getrübt werden könnte.

Versuchsreihen.

I. Baryumnitrat und Bleinitrat.

Kristallsystem: Reguläre Octaëder.

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

$Ba(NO_3)_2$ — 9,2 Teile.

$Pb(NO_3)_2$ — 56,4 Teile.

Die Mischkristalle wurden durch schnelle Abscheidung gewonnen, die Analysen in der Weise ausgeführt, dass das Blei in der Lösung und in den Kristallen mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als PbS gewogen wurde. Die Resultate finden sich nachstehend: (Tabelle I S. 16.)

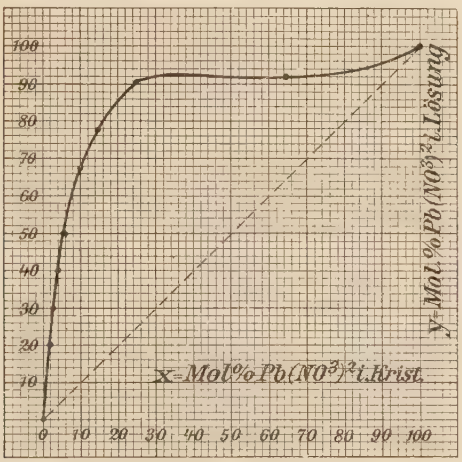
Trägt man die Zahlen für x und y graphisch auf, x als Abscisse, y als Ordinate, so ergiebt sich beistehende, regelmässige Kurve. Dieselbe liegt ganz oberhalb der Graden, welche zu den Axen im Winkel von 45° steht und dann gelten würde, wenn die Zusammensetzung der Lösung und der Kristalle jederzeit die gleiche wäre. Es ist also in einer bei 25° gesättigten Lösung von

Tabelle I.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält:				$c_1 + c_2$	$(y) = \frac{c^2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten:			
		Gramme		Milligramm-molecüle				Gewichtsprocente		Molecularprocente	
		$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	c_1 $Ba(NO_3)_2$	c_2 $Pb(NO_3)_2$			$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	(x) $Pb(NO_3)_2$
1	1,079	102,1	—	391,0	—	392	0	100	—	100	—
2	1,088	54,83	17,58	210,10	53,27	263,37	20.22	97,89	2,11	98,30	1,70
3	1,108	86,30	49,72	330,70	150,70	481,40	31,30	95,92	4,08	96,74	3,26
4	1,119	79,58	67,87	304,90	205,70	510,60	40,31	93,52	6,48	94,80	5,20
5	1,140	76,85	96,90	294,40	293,60	588,0	49,94	92,06	7,94	93,62	6,38
6	1,163	69,63	130,30	266,80	395,00	661,8	59,69	90,70	9,30	92,49	7.51
7	1,198	65,91	176,7	252,50	535,60	788,1	67,97	87,77	12,23	90,07	9.93
8	1,252	58,09	247,0	222,60	748,5	971,10	77,09	79,98	20,02	83,47	16,53
9	1,294	25,88	333,4	99,17	1010,3	1109,17	91,09	70,84	29,16	75,44	24,56
10	1,376	28,76	428,3	110.30	1298	1408,3	92,23	29,97	70.03	35,11	64,89
11	1,459	—	552,2	—	1673	1673	100	—	100	—	100

$Ba(NO_3)_2$ der osmotische Druck am kleinsten, in einer solchen von $Pb(NO_3)_2$ am grössten und nimmt in Mischlösungen mit wachsendem Gehalt an $Pb(NO_3)_2$ stetig zu.

Wir finden hier den von Roozeboom theoretisch vorausgesehenen Fall 1 bestätigt.



II. Bleinitrat und Strontiumnitrat.

Kristallsystem: regulär.

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

$Sr(NO_3)_2$ — 70,8 Teile,

$Pb(NO_3)_2$ — 56,4 Teile.

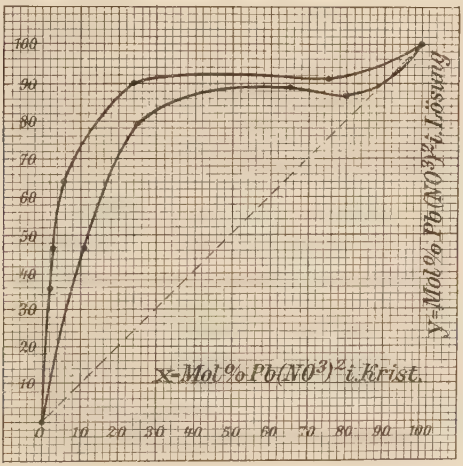
Die Abscheidung der Mischkristalle geschah durch langsames Verdunstenlassen einer Lösung, welche in der ersten Versuchsreihe Bleinitrat und

Tabelle II.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme $Pb(NO_3)_2$	Gramme $Sr(NO_3)_2$	Milligramm-molecüle c_1 $Pb(NO_3)_2$	Milligramm-molecüle c_2 $Sr(NO_3)_2$	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente $Pb(NO_3)_2$	Gewichtsprocente $Sr(NO_3)_2$	Molecularprocente $Pb(NO_3)_2$	Molecularprocente x $Sr(NO_3)_2$
1	1,459	552,2	0	1673	0	1673	0	100	0	100	0
2	1,417	474,70	235,1	1245	1112	2357	47,18	92.51	7,49	88,80	11,20
3	1,419	157,50	394,1	476,3	1863,1	2339,4	79,62	82,10	17,90	75,02	24,98
4	1,523	162,10	872,2	490,6	4126,8	4617.4	89,37	45,20	54,80	34,57	65,43
5	1,524	93,46	362,5	282,9	1713,2	1996,1	85,80	26,42	73,58	20,64	79,36
					II. Versuchsreihe.						
1	1,459	552,2	—	1673	—	1673	—	100	—	100	—
2	1,431	397,0	142,3	1203	673	1876	35,88	99,54	0,46	99,26	0,74
3	1,435	386,90	218,1	1171	1031,6	2202,6	46,84	98,11	1,89	97,09	2,91
4	1,417	474,70	293,1	1436,7	1387,1	2823,8	61,77	96,67	3,33	94,01	5,99
5	1,532	87,92	627	266,1	2067,3	3233,4	91,75	83,52	16,48	76,48	23,52
6	1,528	95,66	509	289,9	2406,3	2696,2	89,23	34,71	65,29	25,42	74,58

Strontiumnitrat im Verhältnis 1 : 10, in der zweiten im Verhältnis 1 : 5 enthielt. Das Blei wurde, wie vorher, als PbS bestimmt. (Tabelle II S. 18.)

Die Kurven beider Reihen stimmen in ihrer Richtung völlig mit einander überein und sind regelmässig; x ist durchweg kleiner als y, entspricht also wiederum dem Fall 1 nach Roozeboom.



Von jeder Kurve ist jedesmal nur ein Teil, allerdings der grössere, ermittelt, da man nach dem Verdunstungsverfahren die Mischungsverhältnisse nicht so in der Hand hat als nach der anderen von einer ganzen Reihe Lösungen ausgehenden Methode. Bei der Leichtlöslichkeit beider Salze, also der starken Konzentration der Lösung, ist der durch die den Ausscheidungen anhaftende Mutterlauge verursachte Fehler bei der Bestimmung

der Zusammensetzung der Kristalle jedenfalls nicht unbedeutend; über den allgemeinen Verlauf der Kurven kann jedoch ein Zweifel kaum obwalten.

Man sieht ferner, dass die beiden Kurven zwar einen ganz analogen Verlauf nehmen, jedoch in Bezug auf die Höhenlage gegen einander etwas verschoben scheinen. Es erklärt sich dies wohl aus dem Grunde, dass zur Herstellung der Lösung, welche für die zweite Reihe diente, die Lauge der ersten Reihe unter Zusatz neuer Salzmengen verwendet wurde. Hierdurch müssen sich naturgemäss etwaige, sicher nicht fehlende Verunreinigungen der Salze in der Lauge anreichern, und bekanntlich bewirken solche, ihrem absoluten Betrage nach geringfügige Beimengungen bereits grössere Differenzen in der Löslichkeit und daher auch in der Höhenlage der Kurve.

III. Baryumformiat und Calciumformiat.

Kristallsystem: rhombisch.

Axenverhältnisse:

Baryumformiat:

$a : b : c = 0{,}765 : 1 : 0{,}8638.$

Calciumformiat:

$a : b : c = 0{,}760 : 1 : 0{,}9342.$

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

Baryumformiat — 31,27 Teile,

Calciumformiat — 15,69 Teile.

Die Herstellung der Mischkristalle erfolgte durch langsame Verdunstung einer gesättigten Lösung der beiden Salze. — Die analytische Trennung des Baryums von Calcium wurde nach der von Fresenius[1]) angegebenen Methode ausgeführt. Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit des chromsauren Baryts in Essigsäure und einem Überschuss von neutrales Ammoniumchromat enthaltendem Wasser.

Die zu ca. 200 ccm gelösten Salze versetzte man mit 2 ccm Essigsäure (spec. Gew. 1,065) und 6 g essigs. Ammon, 1 ccm = 0,31 g (NH_4) ($C_2H_3O_2$) und gab nach dem Erhitzen so viel neutrales chromsaures Ammoniak hinzu, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Das gefällte Baryumchromat wurde mehrfach mit heissem Wasser digeriert, das Wasser aber erst nach dem Erkalten durch das Filter abgegossen; war so das chromsaure Ammon fast vollständig entfernt, so brachte man den Niederschlag auf das Filter und wusch ihn mit kaltem Wasser aus. Derselbe wurde getrocknet, vom Filter entfernt und das letztere im Platintigel zuerst vorsichtig verkohlt, dann mit aufgelegtem Deckel stärker erhitzt, um das durch Reduktion entstandene Chromoxyd wieder zu Chromat zu oxydieren.

Endlich brachte man die Hauptmenge des

[1]) Ztsch. f. analyt. Ch., *29*, 417, 419 (1890), *30*, 19 (1891).

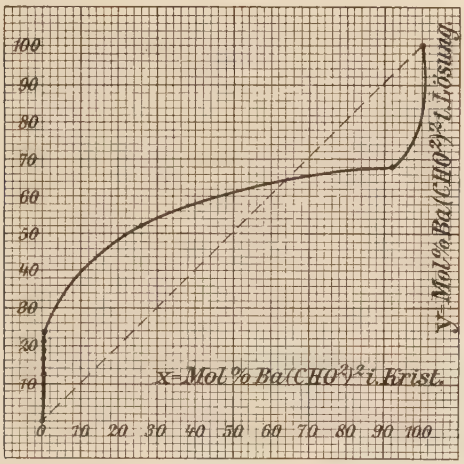
Tabelle III.

No des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme $Ca(CHO_2)_2$	Gramme $Ba(CHO_2)_2$	Milligramm-molecüle c_1 $Ca(CHO_2)_2$	Milligramm-molecüle c_2 $Ba(CHO_2)_2$	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente $Ca(CHO_2)_2$	Gewichtsprocente $Ba(CHO_2)_2$	Molecularprocente $Ca(CHO_2)_2$	Molecularprocente x $Ba(CHO_2)_2$
1	1,129	310,1	74,87	1888	284,6	2172,6	13,10	99,44	0,56	99,65	0,35
2	1,129	153,2	47,66	923,2	181,2	1104,4	16,42	99,45	0,55	99,65	0,35
3	1,223	120,9	44,77	727,8	170,2	898,0	18,95	99,56	0,44	99,72	0,28
4	1,132	268,9	111,4	1615	423,4	2038,4	20,77	99,37	0,63	99,60	0,40
5	1,219	156,9	65,36	945	248,5	1193,5	20,82	99,34	0,66	99,58	0,42
6	1,288	153,6	262,8	925,1	999,1	1924,2	52,05	59,55	40,45	74,09	25,91
7	1,274	95,04	290,5	572,5	1105	1677,5	65,86	17,83	82,17	25,58	74,42
8	1,280	121,8	382,8	734	1455	2189	66,51	5,23	94,77	8,02	91,98

Niederschlages hinzu, glühte gelinde und wog als $BaCrO_4$.

Die Resultate enthält die vorstehende Tabelle: (Tabelle III S. 22.)

Die graphische Aufzeichnung ergiebt eine regelmässige Kurve. Die ersten Kristalle enthalten



sehr wenig Baryumformiat; dann steigt die Kurve stetig an und schneidet die Diagonale an dem Punkte, wo der Gehalt der Lösung- und der Kristalle an Baryumformiat circa 64 % beträgt.

Hier liegt also das Maximum des osmotischen Druckes der Salzlösung; das Ganze entspricht dem von Roozeboom theoretisch vorausgesehenen Falle II.

IV. Kaliumsulfat und Kaliumchromat.

Kristallsystem: rhombisch.

Axenverhältnisse:

K_2SO_4:

$$a : b : c = 0{,}5727 : 1 : 0{,}7464.$$

K_2CrO_4:

$$a : b : c = 0{,}5695 : 1 : 0{,}7297.$$

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

K_2SO_4 — 10,9 Teile,
K_2CrO_4 — 65,58 Teile.

Die Mischkristalle gewann man in derselben Weise wie bei den Nitraten des Blei und Baryum aus einer Reihe von 12 Lösungen, die neben Kaliumsulfat das Chromat in langsam ansteigenden Mengenverhältnissen enthielten.

Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass die angesäuerte Lösung mit einer überschüssigen Menge eingestellter Eisenoxydulammoniumsulfatlösung versetzt und der Überschuss des Eisensalzes mit $^1/_2$ normaler Kaliumpermanganlösung zurücktitriert wurde.

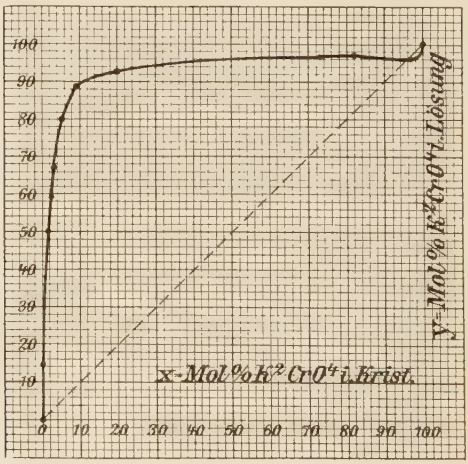
Der Gehalt der Lösung des Mohr'schen Salzes war der Einfachheit halber so gewählt, dass 1 ccm genau 0,01 g K_2CrO_4 entsprach. Eine kleinere Zahl der Analysen wurde in der Weise ausgeführt, dass die Lösung des chromsauren Salzes mit salpeters.

Tabelle IV.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme K_2SO_4	Gramme K_2CrO_4	Milligrammmolecüle c_1 K_2SO_4	Milligrammmolecüle c_2 K_2CrO_4	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente K_2SO_4	Gewichtsprocente K_2CrO_4	Molecularprocente K_2SO_4	Molecularprocente x K_2CrO_4
1	1,083	107,70	—	618,1	—	618,1	—	100	—	100	—
2	1,092	105,90	20,04	608,4	103	711,4	14,49	99,611	0,389	99,652	0,348
3	1,133	69,90	113,50	401,8	583,7	985,5	59,24	97,341	2,651	97,622	2,378
4	1,141	59,33	134,60	341,0	691,8	1032,8	66,99	96,988	3,012	97,296	2,704
5	1,170	52,88	235,30	304,0	1210,0	1514,0	79,91	94,679	5,321	95,214	4,786
6	1,231	30,40	290,90	174,8	1496	1670,8	89,50	91,114	8,886	91,974	8,026
7	1,295	25,25	395,60	145,2	2033	2178,2	93,37	77,76	22,24	79,63	20,37
8	1,356	19,25	490,80	110,7	2523	2633,7	95,79	26,21	73,79	28,43	71,57
9	1,381	13,81	529,80	79,38	2724	2803,38	97,14	13,98	86,02	17,79	82,21
10	1,377	17,50	522,80	100,6	2687	2787,6	96,40	2,19	97,81	2,41	97,59
11	1,377	2,617	548,00	15,04	2818	2833,04	98,31	—	100	—	100
12	1,398	—	553,70	—	2847	2847	100		100		100

Quecksilberoxydul im Überschuss versetzt und der entstandene rotbraune Niederschlag von chroms. Quecksilberoxydul durch starkes Glühen in Chromoxyd verwandelt und als solches auch gewogen wurde.

Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle IV. (Tabelle IV S. 25.)



Betrachten wir wieder die Zusammensetzung der Lösung als Funktion der Zusammensetzung der Mischkristalle und stellen dieselbe graphisch dar, so zeigt sich, dass die Kurve einen eigentümlichen Verlauf nimmt. Dieselbe steigt anfangs rasch an; kleinen Änderungen in den Kristallen entsprechen grosse Unterschiede in der Zusammensetzung der Lösung, die Kristalle enthalten sehr wenig Chromat. Dann biegt die Kurve um und läuft eine Zeitlang

etwas ansteigend, annähernd horizontal. Hier braucht sich die Lösung nur wenig zu ändern, um grosse Verschiebungen in der Zusammensetzung der Kristalle hervorzurufen. Alsdann schneidet die Kurve die Diagonale, hier hat der osmotische Druck sein Maximum erreicht; die Lösung enthält die beiden gelösten Bestandteile im nämlichen Verhältnis, wie die feste Mischung.

Dieser Punkt liegt hier nahe dem Endpunkte der Kurve (bei ca. 97 % Chromat), von ihm aus bleibt dieselbe unterhalb der Diagonale und nähert sich, dieser im Anstieg folgend, rasch ihrer Grenze.

Wir finden also auch hier, wie bei den Formiaten des Baryum und Calcium den Roozeboomschen Fall II verwirklicht. Gleiches Verhalten beobachteten Muthmann und Kuntze[1]) an den Salzpaaren: Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat; auch bei diesen ist der Schnittpunkt der Kurve mit der Diagonale gegen das Ende der ersteren gerückt (bei ca. 88 Molecular-% $KMnO_4$), überhaupt ähnelt der Gang der Kurve dem hier für Kaliumsulfat und Kaliumchromat gefundenen sehr.

Die bisher untersuchten Salzpaare waren jedenfalls untereinander isomorph; es schien jedoch auch von Interesse, einige Salze zu prüfen, deren Isomorphie in irgend einer Beziehung Zweifel zuliess. Man wählte hierzu einige Glieder der isomorphen

[1]) l. c. S. 375.

Reihe, welche die Alkalimetalle und denselben nahestehende Körper einschliesst und zwar die Paare:

Kaliumnitrat — Silbernitrat,
Kaliumsulfat — Silbersulfat,
Kaliumnitrat — Lithiumnitrat.

Diese ganze isomorphe, aus den Gliedern:

K, NH_4, Rb, Cs, Tl; Na, Li, Ag

bestehende Reihe pflegt man gewöhnlich in der durch die Stellung des Semikolons bezeichneten Weise in zwei, untereinander in näherer Beziehung stehende Gruppen zu zerlegen. Ob aber nicht Glieder dieser verschiedenen Gruppen auch isomorph sein können, darüber kann man im Einzelfalle im Zweifel sein, da es bekanntlich nicht leicht ist, über die Isomorphie zweier Körper ein endgiltiges Urteil zu fällen. Retgers[1]) macht nun in seinen neuen Studien zum Isomorphismus darauf aufmerksam, dass man als untrügliches Mittel zur Entscheidung dieser Frage die Regel anwenden könne: „Mischung und Bindung schliessen sich aus", das heisst, Körper können nicht untereinander isomorph sein, wenn sie wohl definierte Doppelsalze miteinander bilden. Hierauf sich stützend, bestreitet er die Isomorphie von Kalium mit Silber, da es zahlreiche KAg-Doppelsalze gebe (wie $KAgN_2O_6$, $KAgCl_2O_6$, $KAgN_2O_4$, $KAgJ_2$), wäh-

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 15, 530 (1894).

rend zwischen dem zweifellos isomorphen Natrium und Silber kein Doppelsalz sicher bekannt sei. Allerdings gibt Retgers zu, dass in der Litteratur eine ganze Reihe von NaAg-Doppelsalzen sich angeführt finden, wie Natriumsilbernitrat, -hyposulfat, -hyposulfit, -sulfit, -nitrit, jedoch hält er dieselben, wenigstens einzelne sicher, für Mischungen.

Diese Beweisführung scheint nicht ganz unanfechtbar; ist zwischen dem unzweifelhaft isomorphen Natrium und Silber auch nur ein einziges Doppelsalz möglich und vorhanden, so können andererseits die zwischen Kalium und Silber bekannten Doppelsalze auch bei diesen Körpern nicht von vornherein jede isomorphe Mischbarkeit ausschliessen.

Grade die Vornahme von Löslichkeitsbestimmungen solcher Salzpaare schien vielleicht geeignet, auf unabhängigem Wege zu einem weiteren Einblick in diese Verhältnisse zu gelangen.

In Nachfolgendem gebe ich die mit den bereits oben angeführten Körpern erhaltenen Resultate.

V. Kaliumnitrat und Silbernitrat.

Kristallsystem: rhombisch.

Axenverhältnisse:

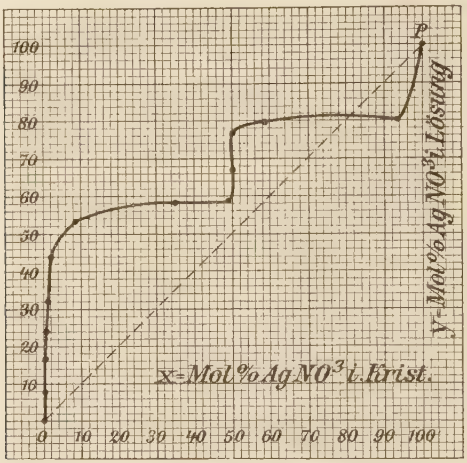
$KNO_3 = a : b : c = 0{,}591 : 1 : 0{,}701,$
$AgNO_3 = a : b : c = 0{,}943 : 1 : 0{,}3697.$

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

KNO_3 = 31,2 Teile,
$AgNO_3$ = 230 Teile.

Die Mischkristalle wurden aus zwölf Lösungen von verschiedenem Gehalt an Silbernitrat abgeschieden; die analytischen Bestimmungen konnten



sich auf Ermittelung des Silbergehaltes beschränken. Dieser wurde titrimetrisch nach Volhard durch Rhodanammoniumlösung festgestellt unter Verwendung von Eisenalaun als Indicator. Die Rhodanlösung war so eingestellt, dass 1 ccm genau 0,01 g $AgNO_3$ entsprach. Die ausserordentliche Schärfe der Endreaktion gab grosse Gewähr für die Zuverlässigkeit der Resultate. (Tabelle V S. 31.)

Die Beziehungskurve nimmt einen eigentüm-

Tabelle V.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme KNO_3	Gramme $AgNO_3$	Milligrammmolecüle c_1 KNO_3	Milligrammmolecüle c_2 $AgNO_3$	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente KNO_3	Gewichtsprocente $AgNO_3$	Molecularprocente KNO_3	Molecularprocente x $AgNO_3$
1	1,212	332,9	—	3290	—	3290	—	100	—	100	—
2	1,220	321,1	45,88	3179	270	3449	7,827	99,1535	0,4865	99,7104	0,2896
3	1,271	322,1	110,80	3188	651,3	3839,3	16,96	98,993	1,007	99,3994	0,6006
4	1,330	333,1	176,70	3297	1040	4337	23,97	98,188	1,512	99,066	0,9040
5	1,411	363,2	259,7	3598	1528	5126	29,81	98,238	1,762	98,946	1,054
6	1,434	455,9	365,7	4514	2151	6665	32,28	97,33	2,670	98,396	1,604
7	1,619	386,5	507,9	3826	2988	6814	43,85	95,963	4,037	97,561	2,439
8	1,819	397,8	745,9	3940	4388	8328	52,70	86,79	13,21	91,706	8,294
9	1,905	375,2	885,7	3715	5211	8926	58,37	38,11	61,89	50,89	49,11
10	2,052	319,8	1118	3166	6577	9743	67,50	36,92	63,08	50,21	49,79
11	2,266	262,6	1417	2600	8333	10933	76,25	36,83	63,17	49,53	50,47
12	2,392	243,0	1605	2405	9443	11848	79,68	30,53	69,47	42,52	57,48
13	2,402	238,5	1629	2361	9585	11946	80,21	3,77	96,23	6,17	93,83

lichen Verlauf; sie liegt grösstenteils oberhalb der Diagonale 0 P, welche dann gelten würde, wenn die Zusammensetzung der Lösung und der Kristalle jederzeit dieselbe wäre. Bis zum Gehalt der Kristalle an $AgNO_3$ von ca. 8 Molecular-% steigt sie zuerst stark an und geht dann der Abscissenaxe parallel; bei ca. 49 % $AgNO_3$ in den Kristallen biegt sie jedoch scharf um und steigt wieder an bis zu 58 % $AgNO_3$, um dann zum zweiten Male in eine der Abscissenaxe parallele Linie überzugehen. Es ist anzunehmen, dass die Kurve wieder aufsteigend den Punkt P erreicht, jedoch erlaubte die grosse Löslichkeit des Silbernitrats nicht, diesen weiteren Lauf festzustellen.

Wir sehen also in diesem Falle unzweifelhaft isomorphe Mischbarkeit der beiden Salze, KNO_3 und $AgNO_3$, auftreten, wenn auch nur in begrenztem Maasse.

Zwischen den drei Gebieten der Mischbarkeit, welche sich von einem Gehalt der Mischkristalle an $AgNO_3$ in Molekularprozenten von 0—9, 50—58, und vielleicht 94—100 erstrecken, finden sich zwei breite Lücken in der Mischungsreihe. Man wird allerdings in der Annahme nicht fehlgehen, dass in dem mittleren Gebiet der Mischbarkeit, welches bei einem Gehalte von 50 Mol.-% $AgNO_3$ beginnt, der von der Theorie geforderte, einheitliche Bodenkörper nicht eine isomorphe Mischung, sondern das bekannte Doppelsalz $AgK(NO_3)_2$ darstellt.

VI. Kaliumsulfat und Silbersulfat.

Kristallsystem: rhombisch.

Axenverhältnisse:

K_2SO_4:

$$a : b : c = 0{,}5727 : 1 : 0{,}7464.$$

Ag_2SO_4:

$$a : b : c = 0{,}5713 : 1 : 1{,}2382.$$

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20°:

K_2SO_4 — 10,9 Teile,

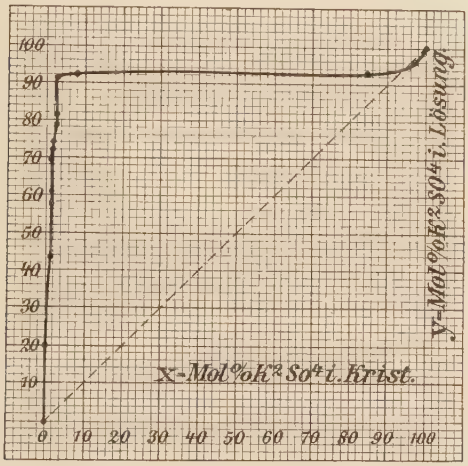
Ag_2SO_4 — 1,17 Teile.

Das Verfahren zur Gewinnung der Mischkristalle war analog dem bei den Nitraten des Kalium und Silber befolgten; ebenso wurde die Analyse der festen und flüssigen Gemische in genau gleicher Weise durch Bestimmung des Silbergehaltes nach Volhard's Methode ausgeführt. Die Beziehungskurve verläuft vollständig regelmässig, sie steigt zuerst gradlinig an bis zu einem Gehalt der Kristalle von ca. 97 Molecular-% Ag_2SO_4, biegt dann scharf um und läuft langsam ansteigend bis zum Endpunkte. Die Zusammensetzung der Kristalle ändert sich bis zu einem Gehalte derselben an Ag_2SO_4 von 92 Molecular-% fast gar nicht, ihnen entsprechen relativ grosse Differenzen in der Con-

Tabelle VI.

No. des Versuchs	Spec. Gew. der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme Ag_2SO_4	Gramme K_2SO_4	Milligramm-molecüle c_1 Ag_2SO_4	Milligramm-molecüle c_2 K_2SO_4	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente Ag_2SO_4	Gewichtsprocente K_2SO_4	Molecularprocente Ag_2SO_4	Molecularprocente x K_2SO_4
1	1,004	7,411	1,019	23,75	5,992	29,742	20,14	99,88	0,12	99,72	0,28
2	1,005	7,009	3,047	22,47	17.51	39,98	43,78	97,95	2,05	96,38	3,62
3	1,008	7,063	5.589	22,63	32,12	54,75	58,66	99,88	0,12	99,72	0,28
4	1,009	7,295	6,445	23,37	37,01	60,41	61,32	99,84	0,16	99,72	0,28
5	1,011	6,900	9,279	22,11	53,33	75,44	70,68	98,49	1,51	97,34	2,66
6	1,011	7,124	10,22	22,83	58,75	81,58	72,01	98,95	1,05	98,11	1,89
7	1,013	7,166	11,91	22,97	68,45	91,42	74,89	99,22	0,78	98,58	1,42
8	1,014	7,015	13,82	22,48	79,47	101,95	77,91	98,33	1,67	97,03	2,97
9	1,018	7,605	18,06	24,37	103,9	128,27	80,97	98,35	1,65	97,09	2,91
10	1,025	7,136	43,55	22,87	250,3	273,17	91,60	98,65	1,35	97,61	2,39
11	1,037	7,656	42,97	24,53	247,0	271,53	90,97	97,03	2,97	94,77	5,23
12	1,054	9,561	62,90	30,64	361,5	392,14	92,17	95,27	4,73	91,72	8,28
13	1,096	11,32	118,2	36,26	679,5	733,76	92,60	21,61	78,39	14,90	85,10
14	1,095	9,369	117,9	30,02	677,5	707,52	95,76	4,05	95,95	2,299	97,711

centration der Lösung, es ist also die Fähigkeit des untersuchten Salzpaares, isomorphe Mischungen zu bilden, gegenüber der bei den Nitraten des Kalium und Silber beobachteten Mischbarkeit sehr geringfügig. Nur innerhalb der Grenzen eines



Gehaltes von 91—100 % Silbersulfat in den Mischkristallen scheiden sich einheitliche Bodenkörper ab.

VII. Lithiumnitrat und Kaliumnitrat.

Kristallsystem: rhombisch.

Axenverhältnisse:

$LiNO_3$: a : c = 1 : 0,8432,

KNO_3: a : c = 1 : 0,8225.

Löslichkeit:

100 Teile H_2O lösen bei 20^0:

$LiNO_3$ — 75,7 Teile,

KNO_3 — 31,2 Teile.

Die Mischkristalle wurden aus 10 Lösungen von verschiedenem Gehalte an Lithiumnitrat abgeschieden. Die Analysen wurden nach indirekter Methode in der Weise ausgeführt, dass das Gemisch der Nitrate in Chloride übergeführt und der Gesamtchlorgehalt in Form von AgCl ermittelt wurde. Beim Verdampfen der Nitratlösungen zeigte sich die Schwierigkeit, dass es nicht gelang, in Platinschalen weiter als zur Syrupdicke einzutrocknen; vollständige Trockenheit und konstantes Gewicht des Rückstandes liess sich erst erzielen, als die Lösungen in geräumigen, flachen Kristallisationsschalen zugleich mit einem gewogenen Glasstabe, der ständiges Umrühren zuliess, auf dem Wasserbade, später im Luftbade erhitzt wurden. Auch die Überführung in die Chloride ging nicht leicht von statten, es bedurfte mehrmaligen Eindampfens des Nitratgemisches mit concentrirter Salzsäure, bis zwei auf einanderfolgende, entsprechende Behandlungen keine Gewichtsveränderung des Rückstandes mehr hervorriefen.

Die Berechnung geschah folgendermaassen[1]):

Wir haben ein Gemenge zweier Chloride, ihre

[1]) Panpuschko, Ztschr. f. analyt. Ch. XXVII, 160.

allgemeinen Formeln seien PR und QR, wir kennen ferner das Gesamtgewicht des Gemenges (= a) und das Gewicht des übereinstimmenden Bestandteils b, in diesem Falle des Chlors. Bezeichnet man die Gewichtsmenge von P mit x, von Q mit y, die Gewichtsmenge des übereinstimmenden Bestandteils R in den Salzen PR und QR mit α und β, so ergeben sich folgende vier Gleichungen:

$$x + \alpha + y + \beta = a \qquad (1)$$

$$\alpha + \beta = b \qquad (2)$$

$$\frac{\alpha}{x} = \frac{R}{P} \qquad (3)$$

$$\frac{\beta}{y} = \frac{R}{Q}. \qquad (4)$$

Durch dieselben sind wir im stande, vier Unbekannte x, y, α, β zu bestimmen.

Aus Gleichung 2, 3, 4 ergibt sich:

$$\frac{R}{P} \cdot x + \frac{R}{Q} \cdot y = b. \qquad (5)$$

Ferner aus Gleichung 1 und 2:

$$x + y = a - b. \qquad (6)$$

Bestimmt man nun aus Gleichung y 6 und setzt diesen Wert in Gleichung 5 ein, so ergibt sich:

$$x\ (\text{Lithium}) = \frac{P}{R} \cdot \frac{b\,(Q + R) - a\,R}{Q - P}.$$

Ersetzt man in dieser allgemeinen Formel die

Buchstaben durch die entsprechenden Atomgewichtszahlen, so haben wir für die Berechnung des Lithiumgehaltes die einfache Formel:

$$\text{Lithium} = \frac{7{,}03}{35{,}45} \cdot \frac{(74{,}59\ b - 35{,}45\ a)}{32{,}11},$$

vereinfacht:

$$= \mathbf{0{,}00617612 \cdot (74{,}59\ b - 35{,}45\ a).}$$

(Tabelle VII S. 39.)

Es zeigt sich also, dass Lithiumnitrat und Kaliumnitrat nicht im stande sind, Mischkristalle zu bilden; selbst in Lösungen, welche 572,2 g Lithiumnitrat im Liter enthielten, kristallisierte nur reiner Salpeter aus.

Fassen wir das Resultat, welches die Untersuchung der 3 Salzpaare zweifelhafter Isomorphie geliefert hat, zusammen, so ergibt sich, dass in der That Kalium und Lithium, entsprechend der oben angeführten Annahme, wenigstens in dem untersuchten Falle Isomorphie nicht zeigen. Sie würden also mit Recht in zwei getrennten Gruppen untergebracht werden müssen. Kalium und Silber hingegen, deren Isomorphismus Retgers bestreitet, zeigen, wenn auch nicht ausgedehnt, doch unzweifelhaft die Fähigkeit, mit einander isomorphe Mischung einzugehen; es bewährt sich demnach die Retgers'sche Regel: „Mischung und Bindung schliessen sich aus", für diesen Fall nur im angenäherten Maasse.

Es wurde schliesslich noch ein isodimorphes

Tabelle VII.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Ein Liter Lösung enthält: Gramme KNO_3	Gramme $LiNO_3$	Milligrammmolecüle c_1 KNO_3	Milligrammmolecüle c_2 $LiNO_3$	$c_1 + c_2$	$y = \frac{c_2 \cdot 100}{c_1 + c_2}$	Mischkristalle enthalten: Gewichtsprocente KNO_3	Gewichtsprocente x $LiNO_3$
1	1,212	332,9	—	3290	—	3290	—	100	—
2	1,170	300,3	2,552	2974	36,98	3010,98	1,228	100	—
3	1,176	301,9	13,90	2989	201,5	3190,5	6,314	100	—
4	1,180	281,9	45,44	2791	658,8	3449,8	19,09	100	—
5	1,187	249,4	90,95	2469	1318	3787	34,81	100	—
6	1,188	218,9	118,0	2167	1710	3877	44,11	100	—
7	1,222	207,2	200,3	2051	2902	4953	58,59	100	—
8	1,304	287,7	275,6	2849	3995	6844	58,35	100	—
9	1,431	323,7	473,6	3205	6864	10069	68,19	100	—
10	1,424	213,5	572,2	2113	8292	10405	79,71	100	—

Salzpaar: $Fe\,SO_4 + 7$ aq. und $Mg\,SO_4 + 7$ aq. untersucht.

Unter isodimorphen Körpern versteht man bekanntlich solche Körper, welche in zwei verschiedenen Kristallformen vorkommen, von denen jede wieder eine ihr entsprechende isomorphe besitzt. Man bezeichnet, indem man sich auf Analogieen stützt, dass es Körper mit beständigen und unbeständigen Modificationen gibt, die eine Kristallform als stabil, die andere, wenn man sie nicht in wohlcharakterisierten Kristallen kennt, als labile Modification. Da also bei diesen Körpern die stabile Modification des einen Salzes der labilen des andern, und die labile Form des ersten Salzes der stabilen des zweiten isomorph ist, so werden wir beim Mischen gesättigter Lösungen zweier isodimorphen Salze zwei verschiedene Arten von Kristallen erhalten; es werden jedoch im allgemeinen die Mischungsreihen keine vollständigen sein, sondern in denselben grössere oder kleinere Lücken auftreten.

Von den zahlreichen isodimorphen Salzen sind am bekanntesten die Vitriole des Eisens und Magnesiums: $Fe\,SO_4 + 7\,H_2O$, $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$. Das erste Salz kristallisiert stabil im rhombischen, das zweite im monoklinen System, auch in labilen Modificationen kommen beide nach den Untersuchungen von Lecoq de Boisbaudran[1]) vor. Ret-

[1]) Bull. soc. chim. 8, 5, 6 (1867); Ann. chim. phys. 18, 255, 266 (1869).

gers[1]) hat nun durch genaue Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Mischkristalle teils monokline, teils rhombische, einheitliche Mischkristalle und zwar als Grenzwert der rhombischen Kristalle im Mittel 16,90 Molecular-% $FeSO_4 + 7H_2O$ und 83,10 Molecular-% $MgSO_4 + 7H_2O$, als den der monoklinen Kristalle 43,45 Molecular-% $FeSO_4 + 7H_2O$ und 56,55 Molecular-% $MgSO_4 + 7H_2O$ gefunden.

Jedoch weist er[2]) ausdrücklich darauf hin, dass man diese Grenzwerte nicht als konstante Zahlen betrachten darf, da dieselben durch Temperatur und Übersättigung, welche bei jeder Kristallisation auftritt, eine Änderung erleiden. Wiewohl die Zusammensetzung der Lösung, welche mit den Mischkristallen im Gleichgewichte ist, noch nicht untersucht wurde, nimmt Roozeboom an, dass dieselben zu seinem Fall IV gehören; bei der Untersuchung fand sich diese Voraussetzung bestätigt.

Die Abscheidung der Kristalle geschah durch langsames Verdunstenlassen einer gesättigten Lösung der beiden Salze, die Analysen beschränkten sich auf Ermittlung des Eisengehaltes durch Titrieren mit $KMnO_4$, welches auf Eisenvitriol genau eingestellt wurde. (Tabelle VIII S. 42.)

Die Beziehungskurve steigt zuerst an, biegt dann um, indem sie eine Strecke horizontal läuft

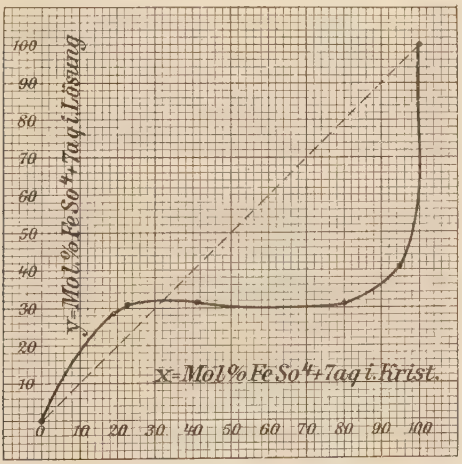
[1]) Ztschr. phys. Ch. 3, 534 u. f. (1889).
[2]) Ztschr. phys. Ch. 15, 4, 560 (1894).

Tabelle VIII.

No. des Versuchs	Spec. Gewicht der Lösung	Lösung enthält				Mischkristalle enthalten			
		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Gewichtsprocente		Molecularprocente	
		$MgSO_4+7aq.$	$FeSO_4+7aq.$	$MgSO_4+7aq.$	$FeSO_4+7aq$ (y)	$MgSO_4+7aq.$	$FeSO_4+7aq.$	$MgSO_4+7aq$	$FeSO_4+7aq.$ (x)
1	1,342	69,67	30,33	72,18	27,82	78,89	21,11	80,68	19,32
2	1,327	69,80	30,20	72,31	27,69	78,34	21,66	80,38	19,62
3	1,330	66,46	33,54	69,13	30,87	76,15	23,85	78,30	21,70
4	1,327	66,89	33,11	69,53	30,47	55,60	44,40	58,59	41,41
5	1,338	66,91	33,08	69,58	30,42	55,07	44,93	58,07	41,93
6	1,332	66,00	34,00	68,77	31,23	17,87	82,13	19,74	80,26
7	1,340	55,90	44,10	58,91	41,09	4,589	95,411	5,157	94,843

und steigt dann wieder aufwärts, entspricht also dem Roozeboom'schen Fall IV.

Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass bei einer anderen Versuchsreihe aus nicht festzustellendem Grunde die erhaltenen Zahlen so grosse Abweichungen zeigten, dass sie sich dem beschrie-



benen Falle nicht unterordnen liessen; ich vermag daher auch der ersten Reihe einen unabhängigen Wert nicht beizulegen; da sie jedoch die auf anderem Wege erhaltenen, unbedingt zuverlässigen Zahlen von Retgers im grossen und ganzen bestätigt, so mag sie, lediglich aus diesem Grunde, ihren Platz hier gefunden haben.

Vorstehende Versuche wurden im Laboratorium des II. chemischen Instituts der Königl. Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Landolt, für das mir in so reichem Maasse bewiesene Wohlwollen während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut zu danken; gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Dr. E. Rimbach für die Anregung zu dieser Arbeit und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir unausgesetzt hat zu teil werden lassen, meines herzlichsten Dankes zu versichern.

Thesen.

I.

Die Lunge'sche Ansicht über den Vorgang in den Bleikammern steht mit den Thatsachen besser im Einklang als die Raschig'sche.

II.

Die Anwesenheit eines neuen Gases in der Luft ist unzweifelhaft festgestellt.

III.

Die Elektrolyte sind in verdünnten Lösungen in zwei Teile, die Ionen, gespalten.

IV.

Das periodische System der Elemente hat der Chemie noch keinen grossen Nutzen gebracht.

Vita.

Natus sum Maximilianus Herz anno h. s. LXX die I. m. Oct. in Anhaltinorum urbe Jessnitz patre Isidoro, matre Rosa e gente Prausnitz. Quae cum praematura nobis erepta esset, pater Theclam, sororem mortuae, in matrimonium duxit, quam vivam magnopere veneror.

Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum elementis imbutus per octo annos gymnasium Dessaviense frequentavi, quod examine maturitatis absoluto anno MDCCCLXXXX reliqui, ut Friburgi Brisigaviae litteris studerem. Inde Jenae, Lipsiis, Berolini per novem semestria rebus naturalibus, maxime chemicis, operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi, praeclarissimi, spectatissimi: Baumann, Haeckel, Kückenthal, Landolt, Leuckart, Marshall, v. Meyer, Ostwald, Pfeffer, Weismann, Wiedemann, Wislicenus, Zirkel.

Quibus omnibus praeceptoribus gratias ago quam maximas, praecipue viro illustrissimo Landolt, qui in experimentis chemicis summa liberalitate et humanitate me adiuvabat.